I. Über Poly-azobenzole.

II. m-Phenylen-dihydrazin und seine Verwendbarkeit zur Darstellung von Benzo-dipyrrolen.

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Charles Petitjean

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.

1938

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546711_0007

I. Über Poly-azobenzole.

II. m-Phenylen-dihydrazin und seine Verwendbarkeit zur Darstellung von Benzo-dipyrrolen.

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Charles Petitjean

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.

1938

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *Fr. Fichter.*

Basel, den 21. Juni 1938.

Prof. Dr. *M. Reinhard,*
Dekan.

Herrn *Charles Petitjean* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 21. Juni 1938 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

„*Über Poly-azobenzole*
m-Phenylen-dihydrazin und seine Verwendbarkeit zur Darstellung von Benzo-dipyrrolen"

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIX, Fasciculus Quintus, 1936 und Volumen XXI, Fasciculus Quartus, 1938.

I. Über Poly-azobenzole.

Vergleicht man die verschiedenen Methoden zur Darstellung von Azokörpern, so wird die Einwirkung von aromatischen Nitrosoverbindungen auf aromatische Amine verhältnismässig selten benutzt. Allgemein bekannt ist die Synthese des Azobenzols aus Nitrosobenzol und Anilin[1]), doch findet man in der Literatur noch eine Reihe weiterer Beispiele[2]).

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einer Erweiterung dieser „Nitroso-Methode" zur Verknüpfung von mehr als zwei Benzolkernen durch Azogruppen in p-Stellung. Es entstehen dabei farbige Substanzen, die man als Azohomologe des Azobenzols mit einem jeweiligen Zuwachs von $-N_2 \cdot C_6H_4-$ betrachten kann, und die wir kurz als „Poly-azobenzole" der p-Reihe bezeichnen wollen[3]). Das nächste Homologe (I) des Azobenzols wird demnach kurz „Disazobenzol" genannt[4]). Diese Verbindungen unterscheiden sich von den Azofarbstoffen durch das Fehlen der Auxochrome und den ausschliesslichen Gehalt an Benzolkernen, während man bei technischen Farbstoffen höchstens zwei Benzolkerne hintereinander kuppelt (Aminoazobenzol und seine Sulfosäuren) und dann eine Naphtalingruppe anschliesst, wie das Beispiel des Biebricher Scharlachs zeigt.

[1]) *A. v. Baeyer*, B. **7**, 1639 (1874).

[2]) Zusammenstellung in der unverkürzten Fassung.

[3]) Der Name ist nicht ganz korrekt, aber zweckmässig; ähnliches trifft für die bekannte Gruppe der Poly-phenyle zu.

[4]) Der Name wurde schon von *R. Nietzki* gewählt.

In der Tat stösst man schon beim Hintereinanderkuppeln von drei Anilin-Molekeln auf grosse Schwierigkeiten. *Nietzki* und *Diesterweg*[1]) haben diazotiertes Amino-azobenzol mit Anilin gekuppelt und einen Diazoaminokörper

$$C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot NH \cdot C_6H_5$$

erhalten, aus dem sie durch Erwärmen mit Anilin-chlorhydrat das erwartete Amino-disazobenzol

$$C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$$

nur mit 1% Ausbeute erhalten konnten, während in der Hauptsache gewöhnliches Amino-azobenzol entstand. Dieser Befund bestätigt die neuere Theorie[2]) dieser sog. Umlagerung, wonach in Wirklichkeit eben keine Wanderung oder Umlagerung, sondern eine blosse Spaltung des Diazo-aminokörpers und neue Kupplung in p-Stellung eintritt. Nimmt man mit Rücksicht auf die Tautomerie der Diazoaminoverbindungen an, dass der vorliegende Diazoaminokörper vorwiegend die Struktur

$$C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N=N \cdot C_6H_5$$

hat, so muss die Spaltung Amino-azobenzol und Diazo-anilin ergeben, welch letzteres mit dem zur „Umlagerung" benutzten Anilinchlorhydrat gleichfalls Amino-azobenzol gibt. So lässt sich das Ergebnis der Autoren erklären.

Das nur in kleiner Menge verfügbare Amino-disazobenzol haben *Nietzki* und *Diesterweg*[3]) diazotiert und durch Verkochen mit Alkohol abgebaut. Die erhaltene gelbrote Substanz vom Smp. 98° wurde auf Grund der Analyse als Disazo-benzol (I) angesprochen, hat sich aber in der Folgezeit als nicht identisch mit dem von anderer Seite auf eindeutigem Wege erhaltenen p-Disazo-benzol erwiesen. Ihre Struktur ist daher noch zweifelhaft; vielleicht liegt ein Isomeres vor.

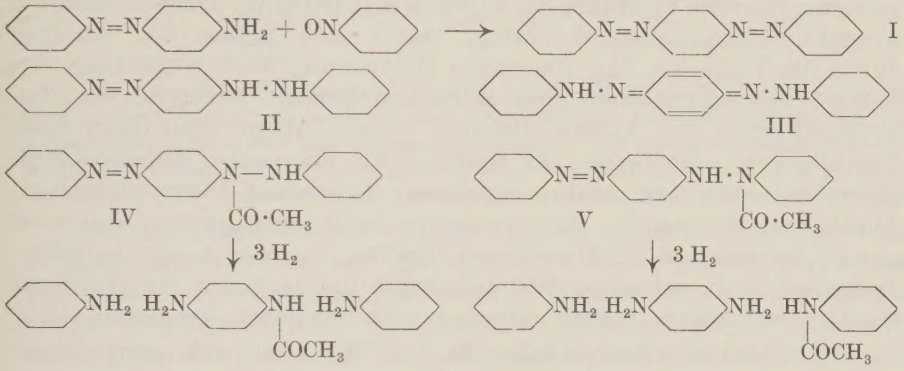
Das wahre p-Disazo-benzol (I) wurde von *C. Mills*[4]) und kurz darauf von *E. Bamberger* und *H. Büsdorf*[5]) aus p-Amino-azobenzol und Nitrosobenzol als hell orangegelbe Blättchen mit intensivem Bronzeglanz vom Smp. 167° erhalten. Wir stellten die Substanz gleichfalls auf diesem Wege mit 87% Ausbeute dar und bestätigen die Angaben dieser Forscher.

Mit diesem Körper haben wir einige Reduktionsversuche ausgeführt, um womöglich das Dis-hydrazobenzol und das Hydrazoazobenzol zu erhalten, deren Benzidin-Umlagerung einen merkwürdigen Verlauf nehmen sollte.

Die Hydrierung des Disazo-benzols (I) haben wir katalytisch mit Nickel ausgeführt, um die Wasserstoffaufnahme dosieren zu

[1]) B. **21**, 2143 (1888).
[2]) *H. V. Kidd*, J. org. Chemistry **2**, 198 (1937); C. **1938**, I. 1339.
[3]) loc. cit. S. 2145. [4]) Soc. **67**, 925 (1895).
[5]) B. **29**, 102 (1896); Diss. *H. Büsdorf* „Über Nitrosobenzol", Basel 1896, S. 52.

können; ihr Verlauf hängt von der Güte des Katalysators ab. Schwieriger war die Wahl des Lösungsmittels für das ziemlich schwerlösliche Disazo-benzol. Beim Arbeiten in Essigester bei Zimmertemperatur, wo bei den üblichen Ansätzen nur ein Teil gelöst ist, geht die Reduktion sehr leicht weiter bis zur Aufspaltung. Diese verläuft zugleich einseitig und doppelseitig und gibt die erwarteten Spaltprodukte Anilin und Amino-azobenzol bzw. Anilin und p-Phenylen-diamin.



Hat man nur vier Atome Wasserstoff verwendet, so findet man neben diesen Spaltungsprodukten natürlich auch unverändertes Disazo-benzol.

Es wurden daher weitere Hydrierungen in der 15-fachen Menge heissen Dioxans ausgeführt, worin die Substanz völlig löslich ist, und zwar wurde nach Aufnahme der für die Darstellung von Dis-hydrazobenzol berechneten vier Wasserstoffatome unterbrochen. Um die leicht dehydrierbaren Hydrazokörper zu schützen, erfolgte die Aufarbeitung im Stickstoffstrom. Dabei zeigte sich, dass durch einseitige Hydrierung Hydrazo-azobenzol (II) in 21% Ausbeute entsteht, das nur nach erfolgter Acetylierung zu IV und V von seinen Begleitkörpern getrennt werden kann. Diese letzteren bestehen aus Anilin (gefasst als Acetanilid) und Amino-azobenzol (gleichfalls als Acetylverbindung gefasst), sind also durch einseitige Aufspaltung entstanden[1]); daneben wurden 7,5% unverändertes Disazo-benzol isoliert. Aus diesen und späteren Versuchen geht hervor, dass ein Dis-hydrazobenzol überhaupt nicht fassbar ist, sondern dass das Hydrazo-azobenzol (II) an der Hydrazo-Bindung weiter gespalten wird.

Demnach musste sich die Ausbeute an Hydrazo-azobenzol (II) verbessern lassen, wenn man nur zwei Wasserstoffatome verwendete.

---

[1]) Es ist nicht ausgeschlossen, dass intermediär Dis-hydrazobenzol

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$$

entsteht und sich unter Aufspaltung zu Amino-azobenzol und Anilin disproportioniert.

Dies bestätigte sich; man erhält dann 47% der Theorie Ausbeute an acetyliertem Hydrazo-azobenzol (IV und V), während der Rest durch „Streuung" nur in Form von Spaltprodukten und als unverändertes Disazo-benzol isoliert werden kann.

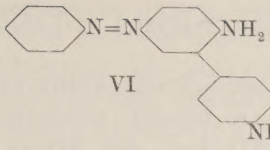
Hydriert man das Acetyl-hydrazo-azobenzol wiederum mit zwei Wasserstoffatomen, so wird nicht etwa die Azogruppe zu Hydrazo hydriert, sondern man erhält neben unverändertem Acetyl-hydrazo-azobenzol nur die Produkte der völligen Aufspaltung. Dass tatsächlich Acetyl-hydrazo-azobenzol vorlag, ergibt sich neben der Analyse durch die Tatsache, dass die totale Hydrierung nach Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen zum Stillstand kommt, während ein Dishydrazokörper vier Atome erfordern würde. Wenn man dann ohne Acetylierung aufarbeitet, so findet man einerseits Monoacetyl-p-phenylendiamin und Anilin, anderseits daneben p-Phenylendiamin, Anilin und Acetanilid. Erstere beide Spaltungsprodukte stammen aus IV, letztere aus V. Daraus geht hervor, dass das Acetyl-hydrazo-azobenzol trotz scharfem Schmelzpunkt und schöner Krystallform ein Gemisch dieser beiden offenbar sehr ähnlichen Isomeren ist.

Das Acetyl-hydrazo-azobenzol (IV, V) lässt sich mit Säuren nicht verseifen, wohl aber mit alkoholischem Alkali. Beim Arbeiten an der Luft erhält man infolge sofortiger Dehydrierung des freien Hydrazo-azobenzols ausschliesslich Disazo-benzol. Die Verseifung wurde daher in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt, wobei sich das orangegelbe freie Hydrazo-azobenzol (II) ausschied. Es bildet beim Ansäuern (unter Stickstoff) ein violettrotes Salz.

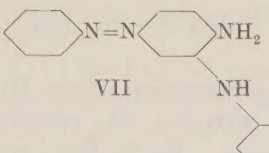
Die Möglichkeit, das Hydrazo-azobenzol als isomeres Chinon-diphenylhydrazon (III) aufzufassen, scheint nicht zuzutreffen, da ein solcher Körper durch Säure doch wohl in Chinon und Phenylhydrazinsalz zerfallen sollte. Für die Acetylverbindung kommt diese Formel ohnehin nicht in Betracht, da die Acetylgruppe wenigstens teilweise an einem „mittleren" Stickstoffatom steht.

Um eine Art Benzidin-Umlagerung zu versuchen, wurde das alkalisch aus der Acetylverbindung dargestellte Hydrazo-azobenzol — immer unter Luftausschluss — mit Chlorwasserstoff weiter behandelt, wobei ein ziegelroter Körper der Formel $C_{18}H_{12}N_4Cl_2$ vom Smp. 263—264° ausfiel. Aus dem Filtrat liess sich durch Eindampfen ein verharztes Chlorhydrat einer Base in sehr geringer Menge isolieren; die Isolierung und Reinigung der Base erfolgte als Benzoylderivat (Smp. 208°). Letzteres hat die Formel $C_{25}H_{20}ON_4$, ist also isomer mit einem Mono-benzoyl-hydrazo-azobenzol.

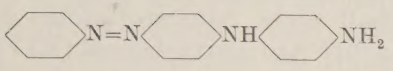
Eine eigentliche Benzidin-Umlagerung kommt nicht in Frage; es kann sich bei der Base um ein „Diphenylin" der Formel VI oder um ein o- bzw. p-Semidin VII bzw. VIII handeln. Die Diphenylin-Formel VI scheidet aus, da sie ein Dibenzoylderivat geben sollte. Die Entscheidung zwischen den beiden Semidinen VII und VIII (bzw. ihren Benzoylderivaten) steht noch aus, da der Körper nur in sehr kleiner Menge (2—3%) erhältlich ist.



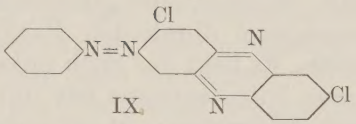
VI



VII



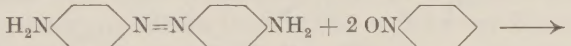
VIII



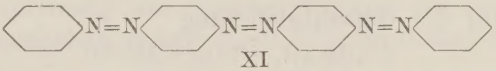
IX

Was die ziegelrote Substanz $C_{18}H_{12}N_4Cl_2$ betrifft, so ist ihr Chlor weder nach Behandlung mit Natronlauge noch mit konz. Schwefelsäure (weinrote Färbung) als Ion nachweisbar; es kann also kein Chlorhydrat vorliegen. Wir halten die Substanz für ein Ringschlussprodukt von VII und ziehen mit allem Vorbehalt die Formel IX in Betracht, die aber aus Substanzmangel (10% Ausbeute) noch nicht näher geprüft werden konnte.

An das Disazo-benzol schliesst sich als nächstes Homologes das Trisazo-benzol (XI) an. Es ist von *B. Valori*[1]) durch Oxydation von Amino-azobenzol mit Perhydrol in Eisessig neben etwas Azoxykörper erhalten worden. Wir haben die Substanz direkt in einheitlicher Form aus p,p'-Diamino-azobenzol (X) und 2 Mol Nitrosobenzol dargestellt; sie krystallisiert in kupferroten Blättchen.



X



XI

Die einfachsten Diamine der Benzolreihe wie m- und p-Phenylen-diamin geben nach *C. A. Mills*[2]) bei der Kondensation mit Nitrosobenzol schlechte Ausbeuten an Azokörpern, während die Mono-acetylverbindungen glatt Acetamino-azo-Körper ergeben. Daraus zog der Autor den Schluss, dass nur solche Amine glatt reagieren, deren Basizität eine geringe ist. Benzidin reagiert wiederum gut mit Nitrosobenzol[3]).

Kondensationen mit p-Dinitroso-benzol.

Um auf einfacherem Wege zu Polyazo-körpern zu kommen, haben wir weiter das p-Dinitroso-benzol (XII) benutzt, das von *R. Nietzki*[4]) durch Dehydrierung von p-Chinon-dioxim erhalten, aber nicht weiter untersucht worden war[5]). Wir konnten diese gelbe Substanz, deren Lösung grün ist, durch Destillation mit Wasserdampf

[1]) Atti Accad. Lincei [5] **23**, II. 212 (1914).

[2]) Soc. **67**, I. 925 (1895); B. **28**, IV. 982 (1895).

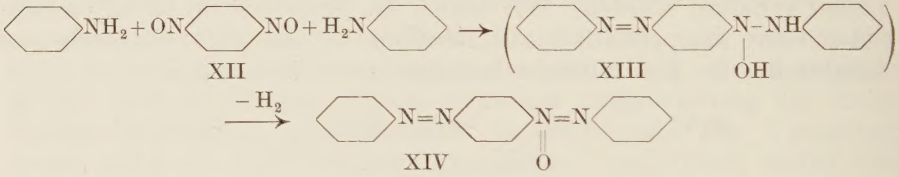
[3]) Vgl. Diss. *Büsdorf* S. 54.

[4]) B. **20**, 615 (1887).

[5]) Später wurde die Substanz nur zweimal in der Literatur erwähnt. *M. O. Forster* und *M. F. Barker* führten mit Hydrazinsulfat die Reduktion zu p-Phenylen-diamin durch; Soc. **103**, 1922 (1913); C. **1914**, I. 392. *D. Bigiavi* und *F. Franceschi* studierten den Zerfall von Bis-nitroso-hydroxylamin zu p-Dinitroso-benzol durch Säuren; G. **57**, 362 (1932); C. **1932**, II. 1255.

oder besser durch Sublimation im Vakuum reinigen und mit Aminen umsetzen.

Die Kondensation dieses Dinitroso-benzols mit Anilin ergibt nun nicht ohne weiteres das erwartete Disazo-benzol, sondern verläuft unsymmetrisch. Beim Erwärmen in Alkohol, der etwas Eisessig enthält, entsteht eine gelborange Substanz $C_{18}H_{14}ON_4$, die sich von Disazo-benzol durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms unterscheidet. Es liegt das noch unbekannte Azo-azoxy-benzol (XIV) vor. Die eine Nitrosogruppe hat mit dem Anilin in normaler Weise eine Azogruppe ergeben; auf der andern Seite ist eine additive Vereinigung der Nitrosogruppe mit Anilin erfolgt, die ein genaues Analogon einer Aldolkondensation in der Kohlenstoffreihe darstellt. Die primär entstehende „Azohydrat-Gruppe" oder Oxy-hydrazo-Gruppe der Formel XIII wird durch einen Teil des anwesenden Dinitroso-benzols zur Azoxygruppe (XIV) dehydriert, während der hierzu dienende Anteil des Dinitroso-benzols als Wasserstoffacceptor zu Chinon-dioxim hydriert wird, das auch in Substanz isoliert wurde.



Bezogen auf die Gesamtgleichung

$$2\,C_6H_5\cdot NH_2 + 2\,ON\cdot C_6H_4\cdot NO = C_6H_5\cdot N{=}N\cdot C_6H_4\cdot \underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{N}}{=}N\cdot C_6H_5 + HON{=}C_6H_4{=}NOH + H_2O$$

lassen sich 89% der Theorie an Azo-azoxy-benzol und 78% des berechneten Chinon-dioxims isolieren.

Diese Reaktion findet ihr Analogon in der von *E. Bamberger*[1]) untersuchten Einwirkung von Nitrosobenzol auf substituierte Hydrazine. Dabei entstehen Oxyde von Diazo-aminokörpern, die durch Dehydrierung des primären Anlagerungsproduktes entstanden sind. Als Wasserstoffacceptor fungiert dabei weiteres Nitrosobenzol, das in Phenyl-hydroxylamin und andere Hydrierungsprodukte übergeht.

$$C_6H_5\cdot NO + H_2N\cdot NR_1R_2 \longrightarrow \left(C_6H_5\cdot \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}{-}NH\cdot NR_1R_2\right) \xrightarrow{-H_2} C_6H_5\cdot \underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{N}}{=}N\cdot NR_1R_2$$

Ein weiteres Analogon besteht mit Ergebnissen von *Schönberg* und *Michaelis*[2]), *E. Bergmann*[3]) sowie *P. Pfeiffer* und *E. Milz*[4]), die bei der Kondensation von reaktionsfähigen Methylengruppen mit Nitrosoverbindungen Nitrone (Aniloxyde) erhalten haben.

$$>CH_2 + ON\cdot C_6H_5 \longrightarrow \left(>CH-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}-C_6H_5\right) \xrightarrow{-H_2} >C=\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{N}}-C_6H_5$$

[1]) B. **32**, 3554 (1899).
[2]) Soc. **1937**, 627.
[3]) Soc. **1937**, 1628.
[4]) B. **71**, 272 (1938).

Die erstgenannten Autoren fanden als Nebenprodukt Phenyl-hydroxylamin, das aus Nitrosobenzol als Wasserstoffacceptor entstanden ist.

Um für unser Azo-azoxy-benzol (XIV) die Formel eines isomeren C-Oxy-disazo-benzols, das durch Umlagerung entstanden sein könnte, auszuschliessen, haben wir den Körper hydriert, wobei die für Formel XIV berechnete Menge von zehn Wasserstoffatomen aufgenommen wurde, während eine C-Oxyverbindung nur acht verbrauchen dürfte. Man erhält die erwarteten Spaltungsprodukte p-Phenylen-diamin und Anilin. Unterbricht man die Hydrierung nach Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen, so wird nur der Azoxy-Sauerstoff weggenommen und es entsteht Disazo-benzol. Letzteres entsteht gleichfalls in guter Ausbeute, wenn man den Sauerstoff mit Zinkstaub und Alkali wegreduziert.

Entsprechend seiner Konstitution lässt sich das Azo-azoxy-benzol (XIV) mit Hydroperoxyd in Eisessig zum Dis-azoxy-benzol[1])

$$C_6H_5 \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_5$$

oxydieren.

Anschliessend wurde die Kondensation von Dinitroso-benzol mit p-Brom-anilin untersucht. Sie ergab nicht, wie beim Anilin, einen einheitlichen Azo-azoxy-Körper, sondern — nach der Analyse — dessen Gemisch mit dem Disazo-Körper, in welchem letzterer vorwiegt. Die Hydrierung dieses Gemisches, welche bei Zimmertemperatur und aus Gründen der Löslichkeit in Pyridin vorgenommen wurde, hörte nach Eliminierung des Sauerstoffatoms von selbst auf[2]) und führte zum einheitlichen gelborangen Dibrom-disazo-benzol (XV).

(XV)

Kondensiert man Dinitroso-benzol mit Amino-azobenzol, so entsteht ein Gemisch von Trisazo-azoxy-benzol (XVI) und Tetrakis-azobenzol (XXII), das sich wegen seiner Schwerlöslichkeit auch in Pyridin nicht gut zum reinen Azokörper reduzieren liess. Letzterer wurde weiter unten auf einem andern Wege dargestellt.

Die Reaktion von Dinitroso-benzol mit p-Amino-acetanilid ergab einseitig eine Azo-, anderseitig eine Azoxy-Kondensation. Das braunstichig rote Di-acetamino-azo-azoxy-benzol (XVII) enthielt nach der Analyse auch eine geringe Menge der entsprechenden Disazo-Verbindung[3]). Es liess sich durch alkoholisches Kaliumhydroxyd zum freien roten Diamino-azo-azoxy-benzol (XVIII) verseifen, das durch Kondensation mit 2 Molekeln Nitrosobenzol in das erwähnte Trisazo-azoxy-benzol (XVI) (nach der Analyse mit einem gewissen Gehalt an Tetrakis-azobenzol) übergeht.

[1]) *A. Angeli*, Atti Accad. Lincei [5] **22**, I. 356 (1913).

[2]) In der Wärme geht die Hydrierung normal weiter.

[3]) Das entsprechende Dibenzoyl-Derivat bildet gelbe glänzende Blättchen.

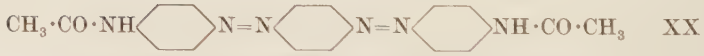
Das freie Diamino-azo-azoxy-benzol (XVIII) ist genügend löslich in kaltem Pyridin, um eine katalytische Eliminierung des Sauerstoffs zu gestatten. Bei Zimmertemperatur hört die Hydrierung[1]) mit Wasserstoff und *Raney*-Nickel nach Verbrauch von zwei Wasserstoffatomen auf. Dabei entsteht offenbar das küpenartige „Azohydrat" XIX, denn an der Luft wird das Ausgangsmaterial (XVIII) zurückgebildet. Kocht man aber nach der Hydrierung in einer Stickstoffatmosphäre mit Essigsäure-anhydrid, so tritt — neben der Acetylierung der freien Aminogruppen — eine Wasserabspaltung in der „Azohydrat-Gruppe" ein, die dabei in die Azo-Gruppe übergeht. Auf diesem Wege entsteht das reine Di-acetamino-disazo-benzol (XX) und durch dessen Verseifung reines Diamino-disazo-benzol (XXI), das in violettroten glänzenden Nadeln krystallisiert. Es lässt sich schliesslich wieder mit zwei Molekeln Nitrosobenzol kondensieren und gibt ohne jede Komplikation das reine Tetrakis-azobenzol (XXII), das glänzende dunkel kupferrote Blättchen bildet.

XVI

XVII

XVIII

XIX



XX

XXI

XXII

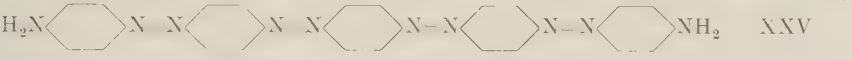
An das Tetrakis-azo-benzol (XXII) liessen sich endlich noch stickstoffhaltige Gruppen auf folgendem Wege anfügen: Monoacetyldiamino-azobenzol (XXIII) wurde mit Dinitroso-benzol zu Di-acetamino-tetrakis-azobenzol (XXIV) kondensiert, das zwar nicht krystallin zu erhalten war, aber durch Verseifung mit Natriumhydroxyd in Alkohol-Pyridin in das schön krystallisierte Diamino-tetrakis-azobenzol (XXV) überging. Dieses wird in schwarzvioletten glänzenden Blättchen erhalten.

[1]) Zinkstaub in Pyridin scheint ähnlich zu reagieren, doch ist die katalytische Methode vorzuziehen.

Versuche, diese letztere Substanz (XXV) nochmals mit Nitrosobenzol zu einem Hexakis-azokörper zu vereinigen, gaben einen anscheinend krystallinen, schwach glitzernden braunen Körper von hohem Zersetzungspunkt, der bei verschiedenen Präparaten aber verschiedene Zusammensetzung zeigte und keine Formel aufzustellen erlaubte. Anderseits trat bei Kondensation von Dinitroso-benzol mit Monoacetyl-diamino-disazobenzol (XXVI, durch Halb-acetylierung des Diamins dargestellt) keine Reaktion mehr ein. Die praktische Grenze scheint durch die Schwerlöslichkeit gezogen zu sein, da nach bisherigen Erfahrungen zu diesen Kondensationen die Anwesenheit von Eisessig erforderlich ist. Das Tetrakis-azobenzol und seine Diamino-Verbindung sind also bis jetzt die höchsten einheitlichen und reinen Körper dieser Reihe.

XXIII

XXIV



XXV

XXVI

Es wurde auch die Synthese von Pentakis-azobenzol versucht. Ein solcher Körper mit ungerader Zahl von Azogruppen kann nicht aus Dinitroso-benzol dargestellt werden. Wir versuchten daher seine Synthese aus Diamino-trisazo-benzol (XXVII) und 2 Mol Nitrosobenzol, doch trat keine Kondensation ein. Zur Synthese des Diamino-trisazo-benzols (XXVII) wurde zuerst eine Nitrierung des fertigen Trisazo-benzols ausgeführt, doch gab sie ein Gemisch, das nach der Analyse aus Mono-nitrokörper und Ausgangsmaterial bestand. Besser verlief die Oxydation bzw. Dehydrierung von Monoacetyl-diamino-azobenzol (XXIII) mit Hydroperoxyd. Sie führte zu einem Gemisch von Di-acetamino-trisazo-benzol (XXVIII) und Di-acetamino-disazo-azoxy-benzol, das durch Verseifung mit Natriumhydroxyd in Alkohol-Pyridin in die entsprechenden freien Diamine überging. Durch katalytische Hydrierung in kaltem Pyridin wurde das reine Diamino-trisazo-benzol (XXVII) erhalten. Genau betrachtet verlief auch diese Reaktion so, dass man das Azo-azoxy-Gemisch überhydrierte und die Lösung, welche offenbar einen Körper mit der Gruppe —NH · N(OH)— enthielt[1]), durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Stickstoffatmosphäre dehydratisierte, wobei diese Azohydratgruppe in die Azogruppe überging. Natürlich wurden dabei die Aminogruppen acetyliert; durch Verseifen entstand das reine Diamino-trisazo-benzol (XXVII).

[1]) Die gelbe Hydrierlösung wird an der Luft dunkelrot.

XXVII

XXVIII

Im folgenden sei noch eine Zusammenstellung der Farben einiger Präparate gegeben:

	Krystalle	Pulver auf Ton	Lösung
Azobenzol	orange	orangegelb	orangestichig gelb[1])
Disazo-benzol	braunorange	gelbbraun	rotorange[1])
Trisazo-benzol	kupferbraun	braun	rot[1])
Tetrakis-azobenzol . .	tief kupferrotbraun	dunkelbraun	tiefrot[1])
Diamino-azobenzol . .	gelbbraun	braungelb	goldgelb[2])
Diamino-disazo-benzol	violettrot	braunrot	rot[2])
Diamino-trisazo-benzol	tief kupferrotbraun	rotbraun	rot[2])
Diamino-tetrakis-azo-benzol	schwarzviolett	graphitschwarz	violettstichig rot[2])

Die Absorptionsspektren und Dipolmomente der Substanzen sollen noch untersucht werden; präparativ interessiert uns u. a. das Verhalten der Poly-azofarbstoffe, die aus den langkettigen Diaminen zugänglich sein werden.

Experimenteller Teil.

p-Disazo-benzol (I).

Nach *H. Büsdorf*[3]) entsteht die Substanz beim Kochen äquivalenter Mengen Nitrosobenzol und Amino-azobenzol in Eisessig. Die besten Ausbeuten erhielten wir auf folgendem Wege: 30 g p-Amino-azobenzol werden in 80 cm³ Eisessig unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst und mit einer Lösung von 17 g Nitrosobenzol in 80 cm³ Eisessig versetzt. Die Mischung erwärmt sich von selbst auf etwa 80°, während das Disazo-benzol auskrystallisiert. Nach Erkalten wird der rötlichbraune Krystallbrei abgesaugt, während der Eisessig durch Destillation zurückgewonnen werden kann. Die Krystalle werden mit Alkohol erwärmt und nach Erkalten wieder abgesaugt. Smp. 167°; Ausbeute 38 g oder 87% der Theorie. Für Hydrierungsversuche wird das Disazo-benzol aus der 5-fachen Menge Dioxan umkrystallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt nicht mehr ändert.

Hydrierung von Disazo-benzol: Acetyl-hydrazo-azobenzol (IV, V).

Die Hydrierungen unter verschiedenen Bedingungen sind in der unverkürzten Fassung wiedergegeben; wir begnügen uns hier mit der Wiedergabe der Hydrierung mit zwei Wasserstoffatomen, welche die beste Ausbeute an acetyliertem Hydrazo-azobenzol ergibt. 20 g Disazo-benzol werden mit 250—300 cm³ Dioxan versetzt und mit *Raney*-Nickel bei 70° hydriert; bei dieser Temperatur ist die ganze Menge gelöst. Verwendet wurden etwa 25 g Katalysator, der alkohol-

[1]) In Nitrobenzol. [2]) In Pyridin. [3]) Diss. Basel 1896, S. 52.

feucht gewogen wurde und mehrmals benutzt werden kann; die Menge ist nicht wesentlich. Nach Aufnahme von 1550 cm³ Wasserstoff unterbricht man die Reaktion, filtriert heiss und destilliert im Kohlendioxydstrom unter vermindertem Druck bis auf 30 cm³ ab. Dann acetyliert man mit 20 cm³ Essigsäure-anhydrid und zerlegt dessen Überschuss durch Erwärmen mit 250 cm³ Wasser auf dem Wasserbad.

Es scheidet sich ein gelbes Produkt ab, das bei sorgfältigem Arbeiten d. h. gutem Ausschluss der Luft während des Filtrierens und Abdestillierens vorwiegend aus Acetyl-hydrazo-azobenzol besteht und daneben nur wenig Acetamino-azobenzol enthält; Rohausbeute 17,5 g. Die gelbe Krystallmasse wird mit 200—250 cm³ Alkohol ausgekocht, wobei 5,5 g reines Acetyl-hydrazo-azobenzol zurückbleiben; auch aus dem Alkohol krystallisieren 5,5 g derselben Substanz in fast reiner Form aus. Der Smp. liegt bei 185°. Gesamte Reinausbeute 11 g oder 47% der Theorie.

4,897 mg Subst. gaben 13,090 mg CO_2 und 2,535 mg H_2O
2,164 mg Subst. gaben 0,318 cm³ N_2 (20,5°, 744 mm)

$C_{20}H_{18}ON_4$	Ber. C 72,68	H 5,49	N 16,96%
	Gef. „ 72,90	„ 5,79	„ 16,76%

Hydrierende Spaltung des Acetyl-hydrazo-azobenzols (IV, V).

5 g des gelben Acetyl-hydrazo-azobenzols wurden in 150 cm³ Alkohol mit *Raney*-Nickel (25 g alkoholfeucht) bei 50° hydriert, bis die Reaktion von selbst zum Stillstand kam; es wurden 1050 cm³ Wasserstoff aufgenommen, während für sechs Wasserstoffatome 1020 cm³ berechnet sind. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde das gebildete Anilin mit Wasserdampf abgetrieben und nach Ausäthern des Destillats als Acetanilid vom Smp. 114° isoliert, 1 g. Der nichtflüchtige Anteil wurde im Kohlendioxyd-Vakuum bis zur Krystallisation eingedampft und nach Erkalten abgesaugt. Die graue Substanz (1,5 g vom Smp. 80°) wurde mit 30 cm³ 1-proz. Natronlauge kurz erwärmt und von einigen dunklen Flocken abfiltriert, die vermutlich aus verharztem p-Phenylendiamin bestanden. Aus dem klaren Filtrat krystallisierte nach einer Stunde reines Acetanilid vom Smp. 115°, worauf sich beim Stehen über Nacht reines Monoacetyl-p-phenylendiamin in weissen Nadeln vom Smp. 162° abschied. Der Rest der ursprünglichen Reaktionslösung (Filtrat von der grauen Substanz) war dunkelviolett geworden; er liess sich zwar durch Tierkohle entfärben, wurde aber beim Stehen wieder violett, was auf die Anwesenheit von freiem p-Phenylendiamin schliessen lässt.

Eine Hydrierung von 5 g Acetyl-hydrazo-azobenzol in 250 cm³ Alkohol bei 50° (völlig gelöst) wurde mit nur zwei Wasserstoffatomen (340 cm³) durchgeführt. Die luftfreie Aufarbeitung unter Acetylierung der entstehenden Produkte ergab mehr als die Hälfte (2,9 g) unver-

ändertes Acetyl-hydrazo-azobenzol, Acetanilid und Diacetyl-p-phenylendiamin.

Verseifung und Umlagerung des Acetyl-hydrazo-azobenzols (IV, V).

Kocht man Acetyl-hydrazo-azobenzol mit Alkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoffgas 2 Stunden lang, so entsteht eine tiefrote Lösung, die beim Abdestillieren ein schwärzliches Produkt hinterlässt, aus dem beim Behandeln mit Alkohol und Tierkohle nur Ausgangsmaterial zurückerhalten wird. Ähnlich verliefen Versuche mit 50-proz. Schwefelsäure. Die Verseifung gelingt leicht durch Kochen mit alkoholischem Natriumhydroxyd; beim Erkalten krystallisiert ein gelboranger Körper, der bald orangerot wird und den Smp. 167° zeigt. Er besteht aus reinem Disazo-benzol, das durch Dehydrierung des primären Verseifungsproduktes an der Luft entstanden ist.

Es wurden daher 2 g Acetyl-hydrazo-azobenzol mit 30 cm³ methylalkoholischem n. Natriumhydroxyd in einer Stickstoffatmosphäre 45 Minuten gekocht, in geschlossener Apparatur mit 20 cm³ alkoholischer 2-n. Salzsäure versetzt (Farbumschlag nach violettrot) und in einem raschen Chlorwasserstoffstrom zum Sieden erhitzt. Nach 1½ Stunden liess man erkalten; es schied sich ein roter Niederschlag ab, der durch Waschen mit Wasser vom Kochsalz befreit wurde; Ausbeute 0,2—0,4 g. Das Präparat soll bei richtigem Arbeiten nur sehr wenig Disazo-benzol enthalten, das durch Auskochen mit 5—10 cm³ Dioxan in Lösung geht, worauf man das Ungelöste aus Anisol umkrystallisiert. Ziegelrote Nädelchen vom Smp. 263—264°, die in den einfacheren Lösungsmitteln schwerlöslich sind, wenig löslich in Dioxan, gut in Anisol. Nicht benzoylierbar oder acetylierbar.

4,125 mg Subst. gaben 9,355 mg CO_2 und 1,240 mg H_2O
3,866 mg Subst. gaben 0,553 cm³ N_2 (25,5°, 744 mm)
7,120 mg Subst. gaben 5,585 mg AgCl

$C_{18}H_{12}N_4Cl_2$	Ber. C 60,84	H 3,41	N 15,78	Cl 19,98%
	Gef. „ 61,85	„ 3,36	„ 16,01	„ 19,40%

Das alkoholische Filtrat der Reaktionslösung wurde auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne eingedampft; es fielen 0,5 g eines unreinen dunklen Chlorhydrates aus, dessen Base nur durch Benzoylierung[1]) rein erhalten wurde. 1,4 g Chlorhydrat wurden mit 1,25 cm³ Pyridin versetzt, wobei nur teilweise Lösung erfolgte und 0,55 cm³ Benzoylchlorid zugegeben. Nachdem die Selbsterwärmung vorüber war, wurde ½ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und mit viel Wasser zerlegt. Das dunkle harzige Produkt wurde abfiltriert, auf

[1]) Ein anderer Versuch, bei dem statt der Benzoylierung acetyliert wurde, ergab ein Produkt vom Smp. 148°, aber in noch geringerer Ausbeute. Bei einer dritten Probe wurde aus dem Chlorhydrat mit Natronlauge die Base in grauweissen Flocken gefällt, doch verharzte sie schon auf dem Filter.

Ton getrocknet und mit 10 cm³ kaltem Alkohol digeriert, wobei 0,5 g grünlichgraues Pulver auf dem Filter zurückblieben, die aus viel Alkohol umgelöst nur 0,05 g reine gelbe Nädelchen eines Benzoylderivates vom Smp. 208° ergaben.

3,145 mg Subst. gaben 8,770 mg CO_2 und 1,505 mg H_2O
2,992 mg Subst. gaben 0,382 cm³ N_2 (20,4°, 730 mm)
$C_{25}H_{20}ON_4$ Ber. C 76,51 H 5,14 N 14,28%
Gef. „ 76,05 „ 5,35 „ 14,28%

p-Aminoazobenzol und Hydroperoxyd; Tris-azobenzol (XI)[1]).

10 g p-Aminoazobenzol, in 50 cm³ Eisessig gelöst, wurden mit 5,7 g 30-proz. Hydroperoxyd (berechnete Menge) vermischt. Nach 24 Stunden saugte man ab und konnte nach Auswaschen mit Alkohol 3 g eines rotbraunen Körpers vom Smp. 215—217° isolieren. Das Produkt bestand aus einem Gemisch von Trisazo-benzol und Disazo-azoxy-benzol und liess sich durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol oder Dioxan[2]) nicht trennen. Wohl aber gelang die Überführung in reines Trisazo-benzol mit Zinkstaub in Pyridin und wenig Eisessig.

1 g Rohprodukt wurde mit ca. 3 g Zinkstaub in 50 cm³ Pyridin und 1 cm³ Eisessig ½ Minute zum Sieden erhitzt und sofort filtriert. Beim Erkalten krystallisierten 0,3 g reines Trisazo-benzol in kupferroten Blättchen vom Smp. 232—233° aus. Beim Einengen der Lösung liessen sich nur noch unreine Produkte gewinnen (Smp. 210—215°).

p,p'-Diamino-azobenzol und Nitrosobenzol; Trisazo-benzol (XI).

5,5 g p,p'-Diamino-azobenzol[3]) vom Smp. 211° und 11 g Nitrosobenzol (Überschuss) werden in 80 cm³ Eisessig 15 Minuten lang auf einer Temperatur von 80—85° gehalten. Beim Erkalten setzt sich ein schwärzlich-brauner Krystallbrei ab, der abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird; Rohausbeute 9 g. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Dioxan erhält man reines Trisazo-benzol in kupferroten Blättchen vom Smp. 232—233°.

p-Dinitroso-benzol (XII).

Phenol wird nach *Bridge*[4]) in p-Nitroso-phenol bzw. Chinon-monoxim übergeführt und dieses nach *R. Nietzki*[5]) mit Hydroxylamin-chlorhydrat zu Chinon-dioxim umgesetzt. Eine Reinigung durch Umfällen aus ammoniakalischer Lösung mit Kohlendioxyd verbessert die Reinheit kaum wesentlich. Die Dehydrierung des Dioxims zu Dinitroso-benzol erfolgte nach *Nietzki*[6]) mit alkalischem Kaliumferricyanid. Aus 60 g Phenol liessen sich auf diesem Wege 35—45 g rohes Dinitroso-benzol als graugelbes, beim Reiben stark elektrisch werdendes Pulver gewinnen.

Nach *Nietzki* gelingt ein Umkrystallisieren aus indifferenten Lösungsmitteln nicht, doch lassen sich nach unsern Beobachtungen 10 g in 300 cm³ Nitrobenzol von 120° lösen; aus der dunkelgrünen Lösung krystallisieren 8,2 g als gelbes Pulver wieder aus, ohne dass jedoch eine wesentliche Reinigung erzielt wäre. Auch in heissem Xylol ist die Substanz mit grüner Farbe löslich.

[1]) Vgl. *B. Valori*, Atti Accad. Lincei [5] **23**, II. 212 (1914).

[2]) Nach den Angaben von *B. Valori* lässt sich reines Trisazo-benzol durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol gewinnen.

[3]) Durch Verseifen von Monoacetyl-diamino-azobenzol mit verdünnter Schwefelsäure nach *Nietzki*, B. **17**, 345 (1884) erhalten.

[4]) A. **277**, 85 (1893); neuere Angaben machen *Newrew* und *Malewinskaja*, C. **1936**, I. 1606. [5]) B. **21**, 428 (1888). [6]) B. **20**, 615 (1887).

Die ergiebigste Reinigung ist die Sublimation im Vakuum (12 mm), wobei das Rohprodukt mit guter Ausbeute (70—80 %) rein erhalten wird. Wir verwendeten einen wagrechten, in einem Trockenschrank eingebauten Vakuumsublimationsapparat von der Gestalt einer kleinen Retorte; das in den Hals eingesetzte, von Wasser durchflossene Kühlrohr hatte einige Rillen, um das Abfallen des Sublimats zu verhüten. Der Trockenschrank wird auf 150—160° geheizt. Es empfiehlt sich, nur Ansätze von 2—3 g zu sublimieren, da bei grösseren Portionen wiederholt Verpuffungen unter völliger Verkohlung eintraten. Das rein gelbe Sublimat[1]) liess sich in ausgezeichneter Ausbeute mit Aminen kondensieren, weshalb diese Reinigung weiterhin stets bevorzugt wurde. Der nicht sublimierbare Rückstand (25 %), ist ein brauner amorpher Körper. Wird das roh e Dinitroso-benzol der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, so erhält man mit etwa 20 % Ausbeute ein gelbes, gleichfalls sehr reines Produkt. Der Zersetzungungspunkt liegt bei raschem Erhitzen bei etwa 170°, bei langsamem Erhitzen kann er bis auf 200° steigen.

3,919 mg Subst. gaben 7,645 mg CO_2 und 1,120 mg H_2O
3,492 mg Subst. gaben 0,639 cm³ N_2 (23,6°, 742 mm)

$C_6H_4O_2N_2$	Ber.	C 52,95	H 2,94	N 20,58%
	Gef.	„ 53,20	„ 3,20	„ 20,56%

Der bei der Destillation mit Wasserdampf verbleibende Rückstand (ca. 80 %) ist auch nach erneutem Verreiben nicht mit Wasserdampf flüchtig und zeigt gar keine Kondensationsfähigkeit, lässt sich aber trotzdem mit 70 % Ausbeute im Vakuum sublimieren und gibt dann wieder ein gut kondensierbares Produkt. Wir vermuten, dass das Sublimat einem niedereren Polymerisationszustand als das Rohprodukt oder der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf entspricht.

p-Dinitroso-benzol und Anilin: Azo-azoxy-benzol (XIV).

Von den verschiedenen untersuchten Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen bewährte sich am besten eine Mischung von Alkohol und Eisessig. 2 g gepulvertes reines Dinitroso-benzol werden mit überschüssigem reinem Anilin (5 cm³) versetzt und mit 20 cm³ Alkohol und 2 cm³ Eisessig 1—1½ Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach Zugabe von weiteren 30 cm³ Alkohol kocht man nochmals auf und filtriert von einer geringen Menge unveränderten Dinitroso-benzols ab. Aus dem Filtrat krystallisieren nach einigem Stehen im Eisschrank 1,95 g gelborange Blättchen von Azo-azoxybenzol, die abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet werden; Smp. 134°. Die Ausbeute beträgt 89 % der Theorie. Das Produkt ist rein, kann aber aus Alkohol umkrystallisiert werden.

3,353 mg Subst. gaben 8,805 mg CO_2 und 1,515 mg H_2O
2,984 mg Subst. gaben 0,489 cm³ N_2 (21°, 744 mm)

$C_{18}H_{14}ON_4$	Ber.	C 71,49	H 4,67	N 18,54%
	Gef.	„ 71,62	„ 5,05	„ 18,63%

[1]) Bei einer zweiten Sublimation wird wieder ein kleiner Rückstand erhalten.

Das Filtrat wird auf 4 cm³ eingeengt, worauf sich nach einigem Stehen 0,95 g eines graubraunen Körpers absaugen lassen. Dieser wird mit 200—250 cm³ kochendem Wasser ausgezogen und von geringen Mengen einer dunkelbraunen Verunreinigung abfiltriert, worauf man beim Stehen und weiterhin durch Eindampfen 0,8 g (78% der Theorie) Chinon-dioxim erhält. Aus Alkohol-Wasser weisse Krystalle, die sich von 220° an bräunen und zersetzen (nach *Nietzki*[1]) Zersp. 240°).

2,461 mg Subst. gaben 0,443 cm³ N_2 (19°, 741 mm)
$C_6H_6O_2N_2$ Ber. N 20,29 Gef. N 20,53%

Die weitere Identifizierung erfolgte: 1. durch Überführen in gelbes Dinitroso-benzol beim Behandeln mit alkalischer Kaliumferricyanidlösung, 2. durch kurzes Kochen mit Essigsäure-anhydrid, wodurch ein Acetylderivat vom Smp. 188° erhalten wurde (Schmelzpunkt des stabilen Acetylderivates nach *Nietzki*[2]) 190°, des labilen 147°).

Reaktionen des Azo-azoxy-benzols (XIV).

1. Die totale Hydrierung wurde mit 3,5 g Azo-azoxy-benzol vom Smp. 134° in 100 cm³ Essigester mit *Raney*-Nickel ausgeführt, wobei 1300 cm³ Wasserstoff aufgenommen wurden, während für die Aufnahme von 10 Atomen 1295 cm³ berechnet sind. Die Lösung wurde vom Katalysator getrennt und mit 25 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt, wobei ein weisser Niederschlag ausfiel. Nach Abdestillieren des Essigesters wurde der Rückstand aus viel Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen weissen Krystalle (2 g vom Smp. 303°) wurden durch die Analyse als Diacetyl-p-phenylendiamin erwiesen. Das Filtrat ergab nach Zerlegung des Essigsäure-anhydrids mit Wasser und Aufarbeitung 2,6 g Acetanilid, dessen Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren bei 115° lag; es wurde durch die Mischprobe identifiziert.

2. Die partielle Hydrierung wurde analog mit 3 g Substanz ausgeführt, aber nach Aufnahme von 300 cm³ Wasserstoff — entsprechend einem Knick in der Hydrierungskurve — unterbrochen. Man erhielt 2 g Disazo-benzol in braunorangen Krystallen. Der Rest der Substanz war zu Hydrazo-azobenzol hydriert, das an der Luft gleichfalls in Disazo-benzol übergeht, das aber durch sofortigen Zusatz von Essigsäure-anhydrid zur Hydrierungslösung auch als Acetylverbindung (IV, V) isoliert werden kann.

3. Reduktion mit Zinkstaub und Alkali. Kocht man Azo-azoxy-benzol 10 Minuten mit halbkonzentrierter alkoholisch-wässriger Natronlauge und überschüssigem Zinkstaub, so lässt sich gleichfalls Disazo-benzol mit 84% Ausbeute gewinnen.

4. Oxydation zu Dis-azoxy-benzol. Zur heissen Lösung von 0,2 g Azo-azoxy-benzol in 30 cm³ Eisessig gab man 10 cm³

[1]) B. **20**, 615 (1887). [2]) B. **28**, 341 (1895).

30-proz. Hydroperoxyd und hielt das Gemisch eine Stunde bei schwachem Sieden, wobei die orangerote Farbe nach reingelb umschlug. Beim Erkalten krystallisierte gelbes Dis-azoxy-benzol, aus Alkohol umkrystallisiert gelbe Blättchen vom Smp. 155°. Es war nach der Mischprobe identisch mit einem nach *Angeli* dargestellten Produkt.

Dinitroso-benzol und p,p'-Bromanilin; p,p'-Dibrom-azo-azoxy-benzol und p,p'-Dibrom-disazo-benzol (XV).

0,8 g reines Dinitroso-benzol und 2 g p-Brom-anilin werden mit 10 cm³ Eisessig versetzt und 10 Minuten im siedenden Wasserbad erwärmt. Dann gibt man etwas Alkohol zu, filtriert ab und wäscht mit heissem Alkohol aus. Es hinterbleibt 1 g eines bräunlichgelben Körpers vom Smp. 220°, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Xylol unter Zusatz von Tierkohle gelborange Blättchen vom Smp. 246° ergibt. Die Analysenwerte liegen näher beim Disazokörper als beim Azo-azoxy-körper.

4,126; 4,253 mg Subst. gaben 7,280; 7,505 mg CO_2 und 1,025; 1,155 mg H_2O
4,332 mg Subst. gaben 0,485 cm³ N_2 (23°, 741 mm)

$C_{18}H_{12}ON_4Br_2$	Ber. C 46,97	H 2,63	N 12,18%
$C_{18}H_{12}N_4Br_2$	Ber. „ 48,66	„ 2,72	„ 12,62%
	Gef. „ 48,12; 48,12	„ 2,78; 3,03	„ 12,59%

Reduktion zu reinem p,p'-Dibrom-disazo-benzol (XV).

0,2 g Substanz werden in 100 cm³ Pyridin gelöst und bei Zimmertemperatur mit *Raney*-Nickel hydriert, wobei nur wenig Wasserstoff aufgenommen wird. Man nutscht schnell in eine Saugflasche mit 20 cm³ Essigsäure-anhydrid ab und kocht 30 Minuten lang in einer Stickstoffatmosphäre. Bei Erkalten krystallisiert reines p,p'-Dibrom-disazo-benzol vom Smp. 274° aus; ein weiterer Anteil wird durch Einengen gewonnen. Aus Xylol krystallisieren gelborange Blättchen vom Smp. 274°.

3,321 mg Subst. gaben 5,935 mg CO_2 und 0,980 mg H_2O
3,636 mg Subst. gaben 0,397 cm³ N_2 (20,4°, 750 mm)

$C_{18}H_{12}N_4Br_2$	Ber. C 48,66	H 2,72	N 12,62%
	Gef. „ 48,74	„ 3,30	„ 12,55%

Wegen der geringen Löslichkeit in kaltem Pyridin wurde dieselbe Hydrierung auch bei 50° versucht; die Reaktion geht aber dann zu schnell und führt zu nicht krystallisierenden Produkten.

Dinitroso-benzol und p-Amino-acetanilid; p,p'-Di-acetamino-azo-azoxy-benzol (XVII) *und p,p'-Di-acetamino-disazo-benzol* (XX).

1 g reines Dinitroso-benzol wird mit 2,2 g p-Amino-acetanilid vermischt und nach Zusatz von 20 cm³ Alkohol und 2 cm³ Eisessig 30 Minuten lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird der bräunlichgelbe Körper abgesaugt und mit heissem

Alkohol ausgewaschen. Smp. ca. 210°, Ausbeute 1 g oder 65% der Theorie[1]). Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol unter Zusatz von Tierkohle erhält man braunstichig rote Kryställchen vom Smp. 317°. Die Analyse zeigt, dass ein Gemisch von Azo-azoxy-körper mit wenig Disazokörper vorliegt.

3.624; 3.943 mg Subst. gaben 8.505; 9.250 mg CO_2 und 1.675; 1.825 mg H_2O
3,154 mg Subst. gaben 0,572 cm³ N_2 (20°, 733 mm)

$C_{22}H_{20}O_3N_6$	Ber. C 63,43	H 4,85	N 20,18%
$C_{22}H_{20}O_2N_6$	Ber. „ 65,97	„ 5,04	„ 20,99%
	Gef. „ 64,01; 63,98	„ 5,17; 5,18	„ 20,38%

Verseifung zum Diamin. 3,5 g gereinigtes Acetylderivat werden mit 60 cm³ alkoholischem n. Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbad gekocht, wobei die Lösung dunkelrot wird. Nach 1½ Stunden filtriert man heiss. Auf dem Filter bleiben 2 g rotes Diamino-azo-azoxy-benzol; aus dem Filtrat krystallisieren weitere 0,35 g, während der Rest (0,4 g) mit Wasser gefällt werden kann. Das freie Diamino-azo-azoxy-benzol ist in den gebräuchlichen Mitteln mässig löslich und lässt sich aus Pyridin-Wasser oder Alkohol-Wasser umlösen. Rotes Krystallpulver vom Smp. 246—247°.

2.865; 3.775 mg Subst. gaben 6.915; 9.050 mg CO_2 und 1,345; 1,655 mg H_2O
2,157; 2.696 mg Subst. gaben 0,492; 0,606 cm³ N_2 (21,4°, 735 mm; 21,3°, 743 mm)

$C_{18}H_{16}ON_6$	Ber. C 65,04	H 4,85	N 25,29%
	Gef. „ 65,83[2]); 65,38	„ 5,25; 4,91	„ 25,56; 25,51%

Das Dibenzoyl-derivat entsteht durch Eintropfen von Benzoylchlorid in die Pyridinlösung der Substanz. Der bräunlichorange Körper wurde mit heissem Alkohol gewaschen, zur Reinigung einige Minuten mit Pyridin ausgekocht, worin er wenig löslich ist, und mit heissem Pyridin gewaschen. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man gelbe glänzende Blättchen vom unscharfen Smp. 328°.

3,899; 4,036 mg Subst. gaben 10,180; 10,545 mg CO_2 und 1,700; 1,760 mg H_2O
4,869 mg Subst. gaben 0,687 cm³ N_2 (22°, 737,5 mm)

$C_{32}H_{24}O_3N_6$	Ber. C 71,09	H 4,48	N 15,55%
	Gef. „ 71,21; 71,26	„ 4,88; 4,88	„ 15,84%

Dibenzal-derivat. Diamino-azo-azoxy-benzol wird mit einem kleinen Überschuss an Benzaldehyd auf 80° erwärmt, wobei sich die Farbe aufhellt. Der orangegelbe Körper wird filtriert und mit heissem Alkohol gewaschen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Xylol unter Zusatz von Tierkohle bildet er orangegelbe, glänzende Blättchen vom Smp. 209°.

3,546; 4,467 mg Subst. gaben 9,915; 12,500 mg CO_2 und 1,615; 2,000 mg H_2O
6,385 mg Subst. gaben 0,970 cm³ N_2 (26°, 742 mm)

$C_{32}H_{24}ON_6$	Ber. C 75,56	H 4,76	N 16,53%
$C_{32}H_{24}N_6$	Ber. „ 78,02	„ 4,91	„ 17,07%
	Gef. „ 76,25; 76,32	„ 5,10; 5,01	„ 16,93%

---

[1]) Das Rohprodukt enthält wesentliche Mengen Dinitroso-benzol, die sich durch Sublimation im Vakuum bei 160° entfernen lassen.

[2]) Der hohe Kohlenstoffwert beruht auf einer Beimischung von Diamino-disazobenzol (XXI); die Reduktion zu einheitlichem Diamino-disazo-benzol ist weiter unten beschrieben.

Diamino-azo-azoxy-benzol und Nitroso-benzol.

0,5 g Diamino-azo-azoxy-benzol werden mit überschüssigem Nitroso-benzol (1,4 g) vermischt und nach Zugabe von 5 cm³ Eisessig 15 Minuten lang im Wasserbad erhitzt. Nach Zugabe von Alkohol wird filtriert und mit Alkohol gewaschen. Der verbleibende rötlichbraune Körper (0,7 g) ist schwer löslich in heissem Alkohol, Amylalkohol oder Aceton, wenig löslich in heissem Dioxan, ziemlich leicht löslich in Xylol, leicht löslich in heissem Anisol; aus letzterem Lösungsmittel wird er unter Zusatz von Tierkohle zweimal umkrystallisiert und bildet schimmernde braunrote Blättchen, die bei 257° zu schmelzen beginnen. Dieses Trisazo-azoxy-benzol (XVI) enthielt nach der Analyse etwas Tetrakis-azobenzol (XXII).

3,709; 3,161 mg Subst. gaben 9,680; 8,265 mg CO_2 und 1,440; 1,350 mg H_2O
2,497 mg Subst. gaben 0,495 cm³ N_2 (19,5°, 728 mm)

$C_{30}H_{22}ON_8$	Ber. C 70,56	H 4,35	N 21,96%
$C_{30}H_{22}N_8$	Ber. „ 72,84	„ 4,49	„ 22,66%
	Gef. „ 71,18; 71,31	„ 4,34; 4,78	„ 22,16%

Dinitroso-benzol und p-Amino-azobenzol.

0,7 g reines Dinitroso-benzol und 2 g p-Amino-azobenzol werden mit 10 cm³ Eisessig 10 Minuten lang im Wasserbad erhitzt. Der hellbraune Körper wird abfiltriert und mit Alkohol gewaschen; Ausbeute 0,9 g. Beim Erhitzen im Vakuum auf 170—180° liessen sich 0,3 g Dinitroso-benzol absublimieren. Der Rest bestand nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Anisol aus braunroten Blättchen vom Smp. 255—258°, die mit dem Kondensationsprodukt aus Diamino-azo-azoxy-benzol und Nitrosobenzol keine Depression bei der Mischprobe zeigten. Die Analyse weist auf ein Gemisch von Trisazo-azoxy-benzol (XVI) und Tetrakis-azobenzol (XXII) hin.

3,662; 4,164 mg Subst. gaben 9,620; 10,935 mg CO_2 und 1,605; 1,805 mg H_2O
3,168 mg Subst. gaben 0,626 cm³ N_2 (20°, 733 mm)

$C_{30}H_{22}ON_8$	Ber. C 70,56	H 4,35	N 21,96%
$C_{30}H_{22}N_8$	Ber. „ 72,84	„ 4,49	„ 22,66%
	Gef. „ 71,64; 71,62	„ 4,90; 4,85	„ 22,20%

Reduktion von Diamino-azo-azoxy-benzol (XVIII) *zu Diamino-disazobenzol* (XXI).

Die ersten Versuche zur Eliminierung des Azoxy-Sauerstoffs wurden mit Zinkstaub in Pyridin ausgeführt, doch wurde nach halbstündigem Kochen die unveränderte Substanz zurückerhalten (vielleicht unter intermediärer Bildung des oxydablen Dihydroproduktes XIX), während bei langem Kochen anscheinend eine Aufspaltung eintrat. Besser bewährte sich die katalytische Hydrierung.

2 g Diamino-azo-azoxy-benzol wurden in 80 cm³ Pyridin gelöst und bei Raumtemperatur in Gegenwart von *Raney*-Nickel hydriert, wobei die Reaktion nach Aufnahme von 140 cm³ Wasserstoff (für zwei Wasserstoffatome berechnet 135 cm³) zum Stillstand kam. Die tiefrote Lösungsfarbe verwandelte sich in Hellgelb (Substanz XIX).

Lässt man nun an der Luft stehen, so vertieft sich die Farbe wieder zu dunkelrot[1]) unter Dehydrierung von XIX zu XVIII. Wird die Lösung nach Entfernung des Katalysators bis auf 2 cm³ eingeengt und mit 20 cm³ Alkohol versetzt, so krystallisiert ein roter

[1]) Rascher natürlich beim Schütteln der Lösung mit Luft; eine solche Lösung nimmt dann bei erneuter Hydrierung wieder dieselbe Wasserstoffmenge auf.

Körper; der Rest kann mit Wasser gefällt werden. Durch Umkrystallisieren aus Pyridin-Alkohol (1 : 1) erhält man rote Krystalle vom Smp. 247°, deren Analysenwerte auf ein Gemisch von Diamino-azo-azoxy-benzol und Diamino-disazo-benzol stimmen, aber näher bei ersterer Substanz liegen.

Um die Oxydation an der Luft zu vermeiden, muss daher das „Azohydrat-Zwischenprodukt" (XIX) durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid durch Wasserabspaltung in die Disazoverbindung XXI übergeführt werden, wobei nebenbei die Aminogruppen zu XX diacetyliert werden. Man saugt also nach erfolgter Hydrierung die hellgelbe Pyridinlösung vom Katalysator direkt in eine Saugflasche mit 20 cm³ Essigsäure-anhydrid und erhitzt im Stickstoffstrom 30 Minuten zum Sieden. Beim Erkalten krystallisieren 1,4 g reines Di-acetamino-disazo-benzol (XX) in orangeroten stark glänzenden Blättchen vom Smp. 325°. Durch Einengen der Mutterlauge erhält man weitere 0,6 g.

4,653 mg Subst. gaben 11,280 mg CO_2 und 2,085 mg H_2O
3,147 mg Subst. gaben 0,591 cm³ N_2 (20°, 732 mm)
$C_{22}H_{20}O_2N_6$ Ber. C 65,97 H 5,04 N 20,99%
Gef. „ 66,12 „ 5,01 „ 21,07%

Di-benzoylamino-disazo-benzol. Saugt man die Hydrierungslösung in eine Flasche mit Benzoylchlorid, so fällt sofort das Dibenzoyl-derivat aus, das nach Umkrystallisieren aus Nitrobenzol schimmernde orangegelbe, glänzende Blättchen vom Smp 336° bildet.

4,435 mg Subst. gaben 11,890 mg CO_2 und 1,875 mg H_2O
3,882 mg Subst. gaben 0,562 cm³ N_2 (21°, 733 mm)
$C_{32}H_{24}O_2N_6$ Ber. C 73,25 H 4,61 N 16,02%
Gef. „ 73,12 „ 4,73 „ 16,21%

Diamino-disazo-benzol (XXI).

2,2 g Di-acetamino-disazo-benzol (XX) werden mit 50 cm³ einer alkoholischen 1,4-n. Natriumhydroxydlösung und 5 cm³ Pyridin versetzt und 1 Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Beim Erkalten krystallisiert reines Diamino-disazo-benzol in schönen violettroten, glänzenden Nädelchen vom Smp. 256—257° aus. Ausbeute 1,3 g; das Filtrat gibt beim Ausspritzen mit heissem Wasser weitere 0,4 g, so dass die Rohausbeute 98% der Theorie beträgt.

3,727 mg Subst. gaben 9,310 mg CO_2 und 1,765 mg H_2O
5,757 mg Subst. gaben 1,329 cm³ N_2 (19°, 745 mm)
$C_{18}H_{16}N_6$ Ber. C 68,33 H 5,09 N 26,57%
Gef. „ 68,13 „ 5,30 „ 26,45%

Diamino-disazo-benzol und Nitrosobenzol; Tetrakis-azobenzol (XXII).

0,6 g Diamino-disazo-benzol werden mit überschüssigem Nitrosobenzol (1,5 g) und 10 cm³ Eisessig 30 Minuten lang im kochenden Wasserbad erwärmt. Nach Erkalten saugt man den dunklen Niederschlag ab; Rohausbeute 0,8 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren

aus heissem Nitrobenzol unter Zusatz von Tierkohle erhält man schöne, tief kupfer-rotbraune Blättchen vom Smp. 275°.

3,338 mg Subst. gaben 8,925 mg CO_2 und 1,445 mg H_2O
2,709 mg Subst. gaben 0,532 cm³ N_2 (20,5°, 750 mm)

$C_{30}H_{22}N_8$	Ber. C 72,84	H 4,49	N 22,66%
	Gef. „ 72,92	„ 4,84	„ 22,54%

Monoacetyl-p,p'-diamino-azobenzol (XXIII).

Die Substanz wurde bereits von *R. Nietzki*[1]) durch Einwirkung von diazotiertem p-Amino-acetanilid auf Anilin und Umlagerung des Diazo-aminokörpers gewonnen und der richtige Smp. 212° angegeben. Wir erhielten nach dieser Vorschrift einen andern gelben Körper vom Smp. 138°, der nicht weiter untersucht wurde. Die gewünschte Substanz wurde leicht nach einem Patent der *Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning*[2]) durch Nitrieren von p-Acetamino-azobenzol und Reduktion mit Natriumsulfid erhalten.

Dinitroso-benzol und Monoacetyl-diamino-azobenzol; Diamino-tetrakis-azobenzol (XXV).

0,5 g feingepulvertes Dinitroso-benzol wurde innert 5 Minuten in eine siedende Lösung von 1 g Monoacetyl-diamino-azobenzol (XXIII) in 10 cm³ Alkohol und 10 cm³ Eisessig eingetragen. Nach weiterem 10 Minuten langem Kochen versetzte man mit 50 cm³ Alkohol, kochte auf, saugte heiss ab und wusch mit heissem Alkohol gut aus. Das unreine Di-acetamino-tetrakis-azobenzol (XXIV) blieb in einer Ausbeute von 0,6—0,7 g auf dem Filter zurück, während sich aus dem heissen Filtrat durch Ausspritzen mit Wasser 0,7 g unverändertes Monoacetyl-diamino-azobenzol zurückgewinnen liessen.

Das Di-acetamino-tetrakis-azobenzol lässt sich aus heissem Nitrobenzol umlösen, kommt aber amorph heraus; Zersp. 290—300°. Zur Verseifung kann man das Rohprodukt verwenden.

0,7 g werden mit 20 cm³ 1,4-n. äthylalkoholischem Natriumhydroxyd und 20 cm³ Pyridin 1 Stunde lang gekocht und das entstandene Diamino-tetrakis-azobenzol nach Erkalten abgesaugt und mit heissem Wasser gut gewaschen. Die Ausbeute beträgt nur 0,2 g. Durch Umkrystallisieren aus heissem Pyridin erhält man schwarzviolette, glänzende Blättchen vom Smp. 292°, ziemlich leicht löslich in heissem Pyridin, Nitrobenzol und Anisol.

4,468 mg Subst. gaben 11,275 mg CO_2 und 1,860 mg H_2O
1,866; 2,901 mg Subst. gaben 0,433; 0,673 cm³ N_2 (21°, 742 mm; 20°, 741 mm)

$C_{30}H_{24}N_{10}$	Ber. C 68,68	H 4,61	N 26,72%
	Gef. „ 68,67	„ 4,66	„ 26,30; 26,35%

Versuche zur Kondensation mit Nitroso-benzol. Von den fünf Kondensationsversuchen, die in der unverkürzten Fassung näher beschrieben sind, sei nur ein Beispiel wiedergegeben: 0,1 g Diamino-tetrakis-azobenzol wurden mit einem sehr grossen Überschuss von Nitrosobenzol (5 g) und einigen Tropfen Eisessig 4 Minuten auf 120—130° erwärmt. Aus der Schmelze setzte sich beim Erkalten ein brauner Körper ab, nachträglich erstarrte auch das Nitrosobenzol. Nach Auskochen mit Alkohol hinter-

[1]) B. **17**, 344 (1884).
[2]) D.R.P. 88 013; Frdl. **4**, 1020.

blieben 0,1 g eines braunen, schwach glitzernden Pulvers, dessen Analysenwerte nicht auf Hexakis-azobenzol stimmen, sondern nach dem Minus an Kohlenstoff auf einen Sauerstoffgehalt schliessen lassen.

$C_{42}H_{30}N_{12}$	Ber. C 71,76	H 4.31	N 23,94%
	Gef. „ 68,33; 68,25	„ 4,28; 4,54	„ 23,68%

Monoacetyl-p,p'-diamino-disazo-benzol (XXVI).

1 g reines Diamino-disazo-benzol (XXI) werden in 50 cm³ kaltem Pyridin gelöst und unter starkem Rühren innert 10 Minuten tropfenweise mit einer Lösung von 0,3 cm³ reinstem Essigsäureanhydrid in 10 cm³ Pyridin versetzt. Nach weiterem halbstündigem Rühren wird bis auf 3 cm³ eingedampft und mit Alkohol versetzt, worauf 0,5 g eines roten Körpers krystallisieren. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Anisol unter Zusatz von wenig Tierkohle erhält man orangerote schimmernde Blättchen vom Smp. 271—272°.

3,302 mg Subst. gaben 8,125 mg CO_2 und 1,555 mg H_2O
3,146 mg Subst. gaben 0,654 cm³ N_2 (19°, 729 mm)

$C_{20}H_{18}ON_6$	Ber. C 67,02	H 5,07	N 23,46%
	Gef. „ 67,11	„ 5,27	„ 23,31%

Aus dem Filtrat der ursprünglichen Reaktionslösung lassen sich mit heissem Wasser noch 0,6 g eines Gemisches von Monoacetyl- und Diacetyl-Körper fällen, die am besten durch Verseifung in einheitliches Diamino-disazo-benzol übergeführt werden.

Kondensationsversuch mit Dinitroso-benzol. 0,2 g Monoacetyl-diamino-disazo-benzol wurden mit 0,1 g Dinitroso-benzol (Überschuss) in einer Mischung von 5 cm³ Eisessig und 5 cm³ Pyridin 12 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 10 cm³ Pyridin wurde nochmals erwärmt und von etwas Harz abgesaugt. Das Filtrat gab beim Fällen mit Wasser 0,2 g eines schwärzlich dunkelroten Produktes, aus dem sich durch Auskochen mit Anisol nur etwas Monoacetyl-diamino-disazo-benzol herauslösen liess.

Monoacetyl-p,p'-diamino-azobenzol (XXIII) *und Hydroperoxyd; Di-acetamino-trisazo-benzol* (XXVIII) *und Di-acetamino-disazo-azoxy-benzol.*

2 g pulverisiertes Monoacetyl-diamino-azobenzol vom Smp. 212° werden in 40 cm³ Eisessig suspendiert und mit 8 cm³ 30-proz. Hydroperoxyd (Überschuss) 20 Stunden stehen gelassen. Jetzt wird abgesaugt und mit heissem Alkohol gut gewaschen, wobei 1,3 bis 1,4 g eines braunen Pulvers auf dem Filter zurückbleiben. Der Körper lässt sich aus Nitrobenzol gut umkrystallisieren und liefert gelb-braune glänzende Nädelchen vom Smp. 333—335° (unter Zersetzung), die nach der Analyse aus einem Gemisch von Di-acetamino-trisazo-benzol und Di-acetamino-disazo-azoxy-benzol bestehen.

$C_{28}H_{24}O_2N_8$	Ber. C 66,63	H 4,80%
$C_{28}H_{24}O_3N_8$	Ber. „ 64,58	„ 4,65%
	Gef. „ 65,84	„ 4,76%

Verseifung zum Diamin-Gemisch. 2,5 g der Diacetyl-verbindung werden mit 40 cm³ einer alkoholischen 1,4-n. Natriumhydroxydlösung und 40 cm³ Pyridin 45 Minuten gekocht. Beim Erkalten krystallisieren 1,7 g eines Gemisches von Diamino-trisazo-benzol und Diamino-disazo-azoxy-benzol in blaustichig-roten Nädelchen vom Smp. 263° aus. Durch Fällen mit Wasser können weitere 0,4 g gewonnen werden. Die Substanz ist in Alkohol wenig löslich, in Pyridin leicht löslich.

$C_{24}H_{20}N_8$	Ber. C 68,52	H 4,80%
$C_{24}H_{20}ON_8$	Ber. „ 66,01	„ 4,62%
	Gef. „ 67,45	„ 4,78%

Reines Di-acetamino-trisazo-benzol (XXVIII).

Durch katalytische Hydrierung liess sich das Gemisch in einheitliches Diamino-trisazobenzol, gefasst in Form der Diacetylverbindung, überführen[1]).

Die dunkelrote Lösung von 1 g Substanz in 25 cm³ Pyridin wurde mit *Raney*-Nickel hydriert. Nach Aufnahme von 150 cm³ H_2 (entsprechend 6 H-Atomen[2])) war die Lösung dunkelgelb geworden. Hier wurde unterbrochen, die Lösung vom Katalysator befreit und mit Essigsäure-anhydrid im Stickstoffstrome 30 Minuten gekocht. Beim Erkalten krystallisierten 0,5 g reines Di-acetamino-trisazobenzol in gelbbraunen Blättchen vom Smp. 345—348° (unter Zersetzung) aus. Der Körper ist in heissem Pyridin wenig löslich. Aus Nitrobenzol kann er leicht umkrystallisiert werden, ohne dass sich der Zersetzungspunkt dabei ändert.

4,576 mg Subst. gaben 11,160 mg CO_2 und 2,150 mg H_2O
2,381 mg Subst. gaben 0,464 cm³ N_2 (19,5°, 745 mm)
$C_{28}H_{24}O_2N_8$ Ber. C 66,63 H 4,80 N 22,22%
Gef. „ 66,45 „ 5,23 „ 22,29%

Verseifung zum Diamino-trisazo-benzol (XXVII).

0,5 g Di-acetamino-trisazobenzol wurden mit 10 cm³ alkoholischer 1,4-n. Natriumhydroxydlösung und 10 cm³ Pyridin 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Dann goss man heisses Wasser zu, sodass die Lösung eben noch klar blieb. Beim Erkalten setzten sich 0,3 g Diamino-trisazo-benzol als rotes Krystallpulver vom Smp. 268—270° ab; mit mehr Wasser weitere 0,1 g. Umkrystallisation aus Pyridin-Wasser lieferte rote Blättchen vom Smp. 280—283° (unscharf). Der Körper ist in heissem Eisessig unlöslich.

4,359 mg Subst. gaben 10,960 mg CO_2 und 1,965 mg H_2O
2,143 mg Subst. gaben 0,496 cm³ N_2 (18,6°, 745 mm)
$C_{24}H_{20}N_8$ Ber. C 68,52 H 4,80 N 26,66%
Gef. „ 68,57 „ 5,04 „ 26,56%

Versuche zur Kondensation mit Nitrosobenzol in Eisessig oder Eisessig-Pyridin verliefen negativ.

---

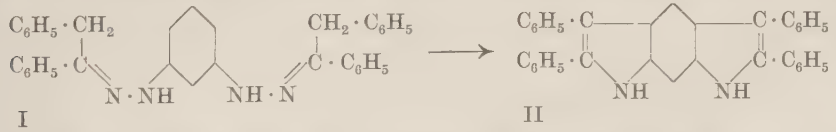
[1]) Im Gegensatz zum Diamino-azo-azoxy-benzol geht hier die Hydrierung nach Aufnahme von 2 H-Atomen weiter.

[2]) Beim Abbrechen der Hydrierung nach Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen wurde nur ein Gemisch des Trisazo- und des Disazo-azoxy-Körpers erhalten.

II. m-Phenylen-dihydrazin und seine Verwendbarkeit zur Darstellung von Benzo-dipyrrolen.

Nachdem in früheren Mitteilungen[1]) drei Methoden zur Darstellung von Derivaten des lin. m-Benzo-dipyrrols beschrieben worden sind, lag es nahe, auch die Verwendbarkeit der Indolsynthese von *E. Fischer* an zweiwertigen Ausgangsmaterialien zu prüfen. Das von *Wieland, Juchum* und *Maier*[2]) dargestellte m-Phenylen-dihydrazin m-$NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ wurde mit zwei Molekeln Desoxybenzoin zu Bis-desoxybenzoin-m-phenylen-dihydrazon (I) umgesetzt.

Beim Verschmelzen dieser Substanz mit Zinkchlorid tritt bei 130° eine spontane Reaktion unter starker Selbsterwärmung (bis auf 210°) ein, worauf nach Behandeln mit Wasser nur Harze erhalten werden. Wohl aber gelingt der Ringschluss durch kurzes Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure; es entsteht mit 50% Ausbeute das (bereits bekannte) Tetraphenyl-benzo-dipyrrol (II)[3]). Daraus geht hervor, dass die *Fischer*'sche Indolsynthese bei Anwendung genügend substituierter Ketonkomponenten auch in dieser Reihe gelingt. Auch in andern Fällen treten die Doppel-hydrazone leicht in Reaktion, doch wurden dabei bisher keine krystallisierten Ringschlussprodukte erhalten, was wohl auf die Empfindlichkeit mancher Benzo-dipyrrole zurückzuführen ist.



I II

Das Chlorostannat des m-Phenylen-dihydrazins ist durch die Arbeiten von *H. A. J. Schoutissen*[4]) neuerdings leicht zugänglich geworden; es kann gleichfalls zur Darstellung der Aldehyd- und Keton-phenylen-dihydrazone dienen.

[1]) Helv. **16**, 69 (1933); **18**, 613 (1935); **19**, 326 (1936).

[2]) B. **64**, 2513 (1931).

[3]) *Japp* und *Meldrum*, Soc. **75**, 1044 (1899). Die gleichfalls denkbare angulare Struktur erscheint nach den Arbeiten von *O. Dischendorfer* über die analogen Benzodifurane unwahrscheinlich. Vgl. M. **62**, 263 (1933).

[4]) R. **52**, 869 (1933); **54**, 253 (1935).

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung von Hydrazin-pyrosulfit nach *Sabanejeff*[1]) sei ergänzend bemerkt, dass in eine Mischung von 20 g Hydrazinhydrat mit 10 cm³ Wasser eine Stunde lang Schwefeldioxyd in raschem Strome eingeleitet wird. Aus der gelben Lösung krystallisiert das Produkt nur teilweise aus; man setzt daher 100 cm³ Alkohol zu und kühlt mit einer Kältemischung, worauf man 39 g Hydrazin-pyrosulfit als weisse Krystallmasse absaugen kann. Das Präparat ist hygroskopisch und wird im Exsikkator aufbewahrt.

Die Darstellung von m-Phenylen-dihydrazin erfolgt nach den Angaben von *Wieland, Juchum* und *Maier*, wobei die Temperatur genau einzuhalten ist. Wir arbeiteten mit dem 1½-fachen des beschriebenen Ansatzes und krystallisierten das Produkt aus Alkohol (1 g : 11 cm³) um.

Bis-desoxybenzoin-m-phenylen-dihydrazon (I).

2 g m-Phenylen-dihydrazin werden in 20 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad gelöst, mit 8 g Desoxybenzoin versetzt und eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht, wobei sich ein hellbräunlicher Niederschlag abscheidet, der nach Stehen im Eisschrank abgesaugt wird. Man löst die erhaltenen 4 g in 50 cm³ Essigester und versetzt mit der gleichen Menge heissen Alkohols, worauf die Substanz in feinen hellen, etwas rosa gefärbten Nädelchen auskrystallisiert. Smp. 164°; Reinausbeute 3,2 g.

3,310 mg Subst. gaben 10,030 mg CO_2 und 1,888 mg H_2O
3,124 mg Subst. gaben 0,311 cm³ N_2 (24,5°, 738 mm)

$C_{34}H_{30}N_4$	Ber. C 82,56	H 6,12	N 11,33%
	Gef. „ 82,64	„ 6,38	„ 11,08%

Die Darstellung kann auch aus dem nach *H. A. J. Schoutissen* dargestellten Chlorostannat des m-Phenylen-dihydrazins[2]) erfolgen, indem man 4,3 g des trockenen Komplexsalzes in 12 cm³ Wasser löst, 2 g kryst. Natriumacetat zugibt und mit einer Lösung von 5 g Desoxybenzoin in 12 cm³ Alkohol vier Stunden schüttelt. Das abgesaugte, noch zinnoxyd-haltige Produkt wird mit Essigester gelöst, filtriert und durch Zusatz von Alkohol wie oben zur Krystallisation gebracht. Ausbeute 2,1 g oder 46% der Theorie.

Tetraphenyl-benzo-dipyrrol (II).

2 g Bis-desoxybenzoin-m-phenylen-dihydrazon werden in 20 cm³ kaltem absolutem Alkohol aufgeschlämmt und mit 1 g konz. Schwefelsäure versetzt. Man erwärmt auf dem Wasserbad und kocht fünf Minuten, wobei eine hellbraune Lösung entsteht, aus der sich schon

[1]) Z. anorg. Ch. **20**, 21 (1899).

[2]) Bei der Darstellung von reinem m-Phenylendiamin-dichlorhydrat aus rohem, technischem m-Phenylen-diamin ist reichliche Verwendung von Tierkohle nützlich. 100 g technische Base werden mit 500 cm³ Wasser und 250 cm³ roher konz. Salzsäure in Gegenwart von 50 g Tierkohle eine halbe Stunde gekocht, heiss abgesaugt und zur Krystallisation eingedampft; Ausbeute 93%.

in der Wärme ein heller Körper absetzt. Nach Erkalten wird er abgesaugt; Ausbeute 1,1 g oder 59% d. Th. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Xylol liegt der Smp. bei 279°. Die Substanz wurde durch die Mischprobe mit einem nach *Japp* und *Meldrum* dargestellten Präparat von Tetraphenyl-benzo-dipyrrol identifiziert.

Curriculum vitae.

Ich, *Charles Petitjean*, wurde am 14. Mai 1913 in Basel geboren als Sohn des Josy Petitjean, Kaufmann in Basel, und seiner Gattin Maria Petitjean, geb. Doppler.

Die Primarschulen besuchte ich in Basel und trat dann in das humanistische Gymnasium ein. Im Frühling 1932 bestand ich hier die Maturitätsprüfung und immatrikulierte mich an der Universität Basel, um Chemie zu studieren.

Zunächst arbeitete ich an der anorganischen Abteilung unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, wo ich im Sommer 1934 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie bestand. Vom Herbst 1934 an beschäftigte ich mich mit organischen Arbeiten unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe und bestand vor ihm im Herbst 1935 das Vorexamen in organischer Chemie.

Anschliessend wurde mir von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli die vorliegende Arbeit zugeteilt, die ich im Frühling 1938 beendete.

Im Verlauf meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, P. Buchner, F. Bürki, S. Edlbacher, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, M. Geiger, A. Hagenbach, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, M. Wehrli. Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken.

An dieser Stelle will ich besonders meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen bleibenden Dank aussprechen.